



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

|  |  |  |  |
|--|--|--|--|
| (51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :<br><br>C08G 69/00, 69/26, 69/32, 83/00   |  | A1   | (11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/03909</b><br><br>(43) Date de publication internationale: 28 janvier 1999 (28.01.99) |
| <p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP98/03858</p> <p>(22) Date de dépôt international: 24 juin 1998 (24.06.98)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité:<br/>97/09313 17 juillet 1997 (17.07.97) FR</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): NYLTECH ITALIA [IT/IT]; Via 10 Maggio, 80, I-20020 Ceriano Laghetto (IT).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): DI SILVESTRO, Giuseppe [IT/IT]; Via Salvatore Quasimodo, 2, Lentate Sul Seveso (IT). GUAITA, Cesare [IT/IT]; Via Francesco Baracca, 6, I-21049 Tradate (IT). SPERONI, Franco [IT/IT]; Via Monte Rosa, 11, I-20020 Ceriano Laghetto (IT). YUAN, Cuiming [IT/IT]; Via Sesto S. Giovanni, 31/F, I-20126 Milano (IT). ZHANG, Haichun [IT/IT]; Viale Rimembranze, 2, I-21047 Saronno (IT).</p> <p>(74) Mandataire: ESSON, Jean-Pierre; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, Crit-Carrières, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cedex (FR).</p>  |  | <p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p> |  |
| <p>(54) Title: THERMOPLASTIC COPOLYAMIDE, COMPOSITION BASED THEREON</p> <p>(54) Titre: COPOLYAMIDE THERMOPLASTIQUE, COMPOSITION A BASE DE CELUI-CI</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a thermoplastic copolyamide and a composition comprising as matrix said thermoplastic copolyamide, and a method for making such a thermoplastic copolyamide. More particularly it concerns a copolyamide of the statistical tree type resulting from the reaction between a plurifunctional monomer comprising at least three reactive functions to form an amide function, said functions being of two different types, and bifunctional monomers conventionally used in making linear polyamides. The resulting copolyamide has a very low softness index in molten state compared to the linear polyamide and improved shock-resistant properties. The invention also concerns methods for making these copolyamides and compositions for moulding, extruding or injecting parts. Said compositions comprise fillers and additives and said copolyamide as matrix.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>La présente invention concerne un copolyamide thermoplastique et une composition comprenant comme matrice ce copolyamide thermoplastique, ainsi qu'un procédé de fabrication d'un tel copolyamide thermoplastique. Elle concerne plus particulièrement un copolyamide du type arbre statistique résultant de la réaction entre un monomère plurifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives pour former une fonction amide, ces fonctions étant de deux types différents, et des monomères bifonctionnels classiquement utilisés dans la fabrication des polyamides linéaires. Le copolyamide obtenu présente un indice de fluidité en fondu très faible par rapport au polyamide linéaire et des propriétés de résistance aux chocs améliorées. L'invention concerne également des procédés de fabrication de ces copolyamides ainsi que des compositions pour le moulage, l'extrusion ou l'injection de pièces. Ces compositions comprennent des charges et additifs et comme matrice un copolyamide de l'invention.</p> |  |  |  |

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

|    |                           |    |   |    |  |    |                       |
|----|---------------------------|----|---|----|--|----|-----------------------|
| AL | Albanie                   | ES | Espagne                                       | LS | Lesotho                                  | SI | Slovénie              |
| AM | Arménie                   | FI | Finlande                                      | LT | Lithuanie                                | SK | Slovaquie             |
| AT | Autriche                  | FR | France  | LU | Luxembourg                               | SN | Sénégal               |
| AU | Australie                 | GA | Gabon   | LV | Lettonie                                 | SZ | Swaziland             |
| AZ | Azerbaïdjan               | GB | Royaume-Uni                                   | MC | Monaco                                   | TD | Tchad                 |
| BA | Bosnie-Herzégovine        | GE | Géorgie                                       | MD | République de Moldova                    | TG | Togo                  |
| BB | Barbade                   | GH | Ghana   | MG | Madagascar                               | TJ | Tadjikistan           |
| BE | Belgique                  | GN | Guinée  | MK | Ex-République yougoslave<br>de Macédoine | TM | Turkménistan          |
| BF | Burkina Faso              | GR | Grèce   | ML | Mali                                     | TR | Turquie               |
| BG | Bulgarie                  | HU | Hongrie                                       | MN | Mongolie                                 | TT | Trinité-et-Tobago     |
| BJ | Bénin                     | IE | Irlande                                       | MR | Mauritanie                               | UA | Ukraine               |
| BR | Brésil                    | IL | Israël  | MW | Malawi                                   | UG | Ouganda               |
| BY | Bélarus                   | IS | Islande                                       | MX | Mexique                                  | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada                    | IT | Italie  | NE | Niger                                    | UZ | Ouzbékistan           |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon   | NL | Pays-Bas                                 | VN | Viet Nam              |
| CG | Congo                     | KE | Kenya   | NO | Norvège                                  | YU | Yougoslavie           |
| CH | Suisse                    | KG | Kirghizistan                                  | NZ | Nouvelle-Zélande                         | ZW | Zimbabwe              |
| CI | Côte d'Ivoire             | KP | République populaire<br>démocratique de Corée | PL | Pologne                                  |    |                       |
| CM | Cameroun                  | KR | République de Corée                           | PT | Portugal                                 |    |                       |
| CN | Chine                     | KZ | Kazakhstan                                    | RO | Roumanie                                 |    |                       |
| CU | Cuba                      | LC | Sainte-Lucie                                  | RU | Fédération de Russie                     |    |                       |
| CZ | République tchèque        | LI | Liechtenstein                                 | SD | Soudan                                   |    |                       |
| DE | Allemagne                 | LK | Sri Lanka                                     | SE | Suède                                    |    |                       |
| DK | Danemark                  | LR | Libéria                                       | SG | Singapour                                |    |                       |
| EE | Estonie                   |    |   |    |  |    |                       |

## COPOLYAMIDE THERMOPLASTIQUE, COMPOSITION A BASE DE CELUI-CI

La présente invention concerne un copolyamide thermoplastique et une 5 composition comprenant comme matrice ce copolyamide thermoplastique, ainsi qu'un procédé de fabrication d'un tel copolyamide thermoplastique.

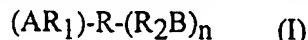
Dans le domaine des pièces réalisées en matière plastique, de nombreuses pièces sont obtenues par moulage d'une composition comprenant comme matrice un polyamide. 10 Les polyamides généralement utilisés sont des polyamides linéaires aliphatiques, aromatiques ou semi-aromatiques.

Les nouveaux procédés de mise en forme de ces compositions, comme par exemple, l'extrusion-soufflage requièrent des compositions présentant une viscosité en milieu fondu élevée pour que la pièce extrudée avant le soufflage ne se déforme pas ou faiblement sous l'effet de son propre poids. Toutefois, les propriétés mécaniques, 15 élastiques et de résistance aux chocs des pièces ne doivent pas être affectées ou faiblement. Certaines solutions ont été proposées telles que l'utilisation de polyamides linéaires de haute viscosité obtenus par post-condensation en milieu solide, ou par addition d'agents d'extension de chaînes. Toutefois, ces solutions sont souvent difficiles à mettre en oeuvre ou altèrent certaines propriétés des pièces obtenues.

20 L'invention a pour but un nouveau polyamide présentant une viscosité élevée en milieu fondu, qui peut être obtenu par un procédé de fabrication simple et avec des caractéristiques mécaniques satisfaisantes, sans utiliser des procédés pour l'augmentation de cette viscosité, soit coûteux et difficilement contrôlables, soit pénalisants pour les propriétés de la pièce fabriquée.

25 A cet effet, l'invention propose un nouveau copolyamide présentant une structure du type arbre statistique.

Ce copolyamide est le résultat de la réaction entre au moins un monomère multifonctionnel répondant à la formule générale I suivante :



30 dans laquelle :

- n est un nombre entier supérieur ou égal à 2, de préférence compris entre 2 et 10 (bornes incluses)
- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> peuvent être identiques ou différents et représentent une liaison covalente, un radical hydrocarboné aliphatique, arylaliphatique, aromatique ou alkylaromatique
- R est un radical aliphatique linéaire ou ramifié, un radical cycloaliphatique substitué ou non, un radical aromatique substitué ou non pouvant comprendre

plusieurs noyaux aromatiques et/ou des hétéroatomes, une chaîne polymérique pouvant contenir des hétéroatomes

- A représente la fonction amine ou sel et amine, ou la fonction acide, ester, halogénure d'acide ou amide
- 5 - B représente la fonction amine ou sel d'amine quand A représente une fonction acide, ester, halogénure d'acide ou amide, et une fonction acide, ester, halogénure d'acide ou amide quand A représente une fonction amine ou sel d'amine,

et, au moins un des monomères bifonctionnels de formules II à IV suivantes avec 10 éventuellement au moins un des monomères monofonctionnels de formule V ou VI suivantes, ou avec un prépolymère obtenu à partir d'au moins un monomère bifonctionnel de formules II à IV suivantes et, éventuellement au moins un monomère monofonctionnel de formule V ou VI suivante,

- les monomères bifonctionnels répondant aux formules générales suivantes :

15                   A<sub>1</sub>-R<sub>3</sub>-A<sub>1</sub> (II)  
                   B<sub>1</sub>-R<sub>4</sub>-B<sub>1</sub> (III) et/ou  
                   A<sub>1</sub>-R<sub>5</sub>-B<sub>1</sub> ou les lactames correspondants (IV)  
                   - les monomères monofonctionnels répondant aux formules générales suivantes :  
 20                   R<sub>6</sub>-B<sub>1</sub> (V), et/ou  
                   R<sub>7</sub>-A<sub>1</sub> (VI)

dans lesquelles :

- A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub> représentent respectivement une fonction acide, ester ou chlorure d'acide, et une fonction amine, ou un sel d'amine.
- 25 - R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> représentent des radicaux hydrocarbonés alkyles linéaires ou ramifiés, aromatiques substitués ou non alkylaryles, arylalkyles ou cycloaliphatiques pouvant comprendre des insaturations

30 Selon une caractéristique préférentielle de l'invention, le radical R est un radical aromatique, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> représentant chacun une liaison covalente.

Par ailleurs, les fonctions B et A de la formule I sont respectivement une fonction acide et une fonction amine, le nombre n de fonction acide étant avantageusement égal à 2.

35 Ainsi, les monomères polyfonctionnels convenables et préférés de l'invention sont, notamment, les monomères stables thermiquement à une température supérieure à 150°C. A titre d'exemple, on peut citer les monomères polyfonctionnels conformes à la formule I

5 dans laquelle R représente un radical aromatique tel que l'acide aminophthalique, ou un radical aliphatique linéaire tel que le diacide 3-aminopimélique, ou l'acide 6-amino undécadioïque. On peut également citer les  $\alpha$ -aminoacides tels que l'acide aspartique, l'acide glutamique. Les aminoacides naturels peuvent également être utilisés comme monomère polyfonctionnel si leur stabilité thermique est suffisante.

10 Les monomères difonctionnels de formules II à IV sont les monomères utilisés pour la fabrication de polyamide thermoplastique linéaires. Ainsi, on peut citer les composés  $\omega$ -aminoalcanoïque comportant une chaîne hydrocarbonée ayant de 4 à 12 atomes de carbone, ou les lactames dérivés de ces acides aminoacides comme l' $\epsilon$ -caprolactame, les diacides carboxyliques aliphatiques saturés ayant de 6 à 12 atomes de carbone tels que, par exemple l'acide adipique, acide azélaïque, acide sébacique, acide dodécanoïque, les diamines biprimaires de préférence aliphatiques saturées linéaires ou ramifiées ayant de 6 à 12 atomes de carbone telles que, par exemple, l'hexaméthylène diamine, la triméthylhexaméthylène diamine, la tétraméthylène diamine, la m-xylène diamine.

15 Bien entendu, des mélanges de ces monomères peuvent être utilisés.

Les monomères bifonctionnels préférés de l'invention sont l' $\epsilon$ -caprolactame, ou l'hexaméthylène diamine et l'acide adipique ou un mélange de ceux-ci.

20 Selon une autre caractéristique de l'invention, le rapport molaire entre les monomères multifonctionnels de formule I et la somme des monomères bifonctionnels de formules II à IV et monomères monofonctionnels de formules V et VI est compris entre 0,01 % et 5 %, de préférence entre 0,05 % et 1 % pour obtenir un copolyamide présentant un niveau de propriétés mécaniques équivalent à celui du polyamide linéaire correspondant.

25 Le copolyamide de l'invention présente un indice de fluidité en milieu fondu (M.F.I.) inférieur à 5 g/10 min (mesuré à 275°C sous une charge de 2160 g), et avantageusement un indice de distribution D des masses moléculaires supérieur à 2.

L'indice de distribution D des masses moléculaires est une fonction du degré de polymérisation DPn et du facteur de fonctionnalité F du polymère.

30 Le facteur de fonctionnalité F est calculé par la relation :

$$F = 1 + \frac{N_2}{N_1 + N_2}$$

dans laquelle

- $N_2$  représente le nombre de moles du composé polyfonctionnel,
- 35 -  $N_1$  représente le nombre de moles de caprolactame ou monomère bifonctionnel,

DPn est calculé par la relation suivante :

$$DPn = \frac{A_2 / B_2 - 1}{F - 1}$$

5

dans laquelle :

- $B_2$  représente la concentration en nombre de fonctions  $NH_2$  dans le polymère fini, et
- $A_2$  la concentration en nombre de fonction  $COOH$  dans le même polymère fini.

Le coefficient de distribution D est donné par la formule suivante :

10

$$D = \frac{A_2 / B_2 + 1}{F}$$

Il est également possible de déterminer le nombre de branches du polymère 15 hyperbranché selon la formule suivante :

$$R = B_2/A_2 - 1, \text{ ou } R = DPn(F-1)$$

Ainsi, on peut tracer des courbes permettant de déterminer le nombre de branches R et, le coefficient de distribution D en fonction du degré de polymérisation DPn pour différentes valeurs du facteur de fonctionnalité F.

20 Des exemples de ces courbes sont représentés dans les figures 1a et 1b annexées.

Les copolymères de l'invention présentent également une résistance aux chocs améliorée par rapport aux polyamides linéaires obtenus par les monomères bifonctionnels correspondants. Ainsi, dans le cas d'un copolymère obtenu par utilisation de l' $\epsilon$ -caprolactame comme monomère bifonctionnel, la résistance aux chocs du copolyamide est supérieure à 60 J/m, celle du polyamide linéaire correspondant c'est-à-dire le polycaprolactame, est inférieure à 50 J/m.

De tels copolyamides peuvent être utilisés dans de nombreuses applications telles que la fabrication de pièces moulées ou injectées.

30 Ils sont notamment convenables pour la fabrication de pièces par les techniques d'extrusion-soufflage. En effet, la faible fluidité en milieu fondu du copolyamide permet de limiter les déformations des parois lors de leur extrusion, avant l'étape de soufflage.

On peut également fabriquer avec les copolyamides de l'invention des articles par les procédés d'injection. Ces articles présentent des propriétés mécaniques nettement plus élevées que celles des articles obtenus par injection d'une composition à base de 35 polyamide linéaire de même fluidité en milieu fondu.

Le copolyamide de l'invention peut être également utilisé comme matrice polymérique pour la réalisation de compositions comprenant différents additifs ou charges de renfort ou de remplissage.

L'invention a également pour objet une composition notamment destinée à être 5 moulée pour former des pièces ou articles. Cette composition comprend comme matrice polymérique au moins un polyamide conforme à l'invention et éventuellement d'autres additifs tels que des aides au moulage ou démoulage, stabilisants chaleur, stabilisants lumière, antioxydants, ignifugeants, pigments, colorants et lubrifiants.

La composition peut également comprendre des agents améliorant la résistance aux 10 chocs et/ou des charges de remplissage ou de renfort.

Les compositions de l'invention peuvent également comprendre comme matrice polymérique, en plus du polyamide tel que décrit ci-dessus, d'autres matières thermoplastiques telles que des polyamides linéaires aliphatiques ou des polyamides aromatiques ou semi-aromatiques, par exemple.

15 Selon une caractéristique de l'invention, les compositions de l'invention sont obtenues par mélange généralement dans une extrudeuse mono ou bivis, d'un polyamide conforme à l'invention avec les différents additifs, ce mélange étant réalisé généralement à l'état fondu du polyamide, puis extrusion du mélange sous forme de joncs qui sont ensuite découpés en granulés. Les pièces moulées sont ensuite réalisées par fusion des granulés 20 produits ci-dessus et alimentation de la composition à l'état fondu dans les dispositifs de moulage, d'injection ou d'extrusion appropriés.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un copolyamide conforme à l'invention.

25 Dans un premier mode de réalisation de ce procédé de fabrication, un mélange de monomères est réalisé avec des proportions déterminées de chaque composant. Ledit mélange est polymérisé dans des conditions et selon un mode opératoire équivalents à ceux utilisés pour la fabrication du polyamide linéaire correspondant aux monomères bifonctionnels mis en oeuvre. Ainsi, quand de l' $\epsilon$ -caprolactame est mis en oeuvre, de l'eau est ajoutée au mélange de monomères pour amorcer l'ouverture hydrolytique du 30 caprolactame.

Selon un second mode de réalisation de l'invention, un prépolymère de polyamide linéaire est fabriqué par polycondensation des monomères bifonctionnels pour obtenir un prépolymère de poids moléculaire en nombre  $\overline{M}_n$  de l'ordre de 2000 à 3000 environ.

35 Le monomère polyfonctionnel est ajouté au prépolymère linéaire et la polymérisation est poursuivie soit en milieu fondu soit en phase solide. Ce mode de réalisation permet notamment d'obtenir des copolyamides hyperbranchés en utilisant des

monomères polyfonctionnels présentant une stabilité thermique à des températures relativement faibles par exemple inférieur à 200°C, car la température de postcondensation en phase solide est réalisée à des températures plus basses que celles de la polymérisation en milieu fondu.

5 L'addition du monomère polyfonctionnel peut être réalisée en extrudeuse ou dans un réacteur, la postcondensation en phase solide étant mise en œuvre selon les conditions classiques et habituelles utilisées pour celle des polyamides linéaires.

10 Selon une autre variante de ce mode de réalisation du procédé de fabrication d'un copolyamide conforme à l'invention, le monomère polyfonctionnel est ajouté avec un catalyseur permettant ainsi de réaliser la réaction directement dans l'extrudeuse. Les catalyseurs convenables sont les catalyseurs classiquement utilisés pour les réactions d'amidification ou de polycondensation des fonctions amides tels que les composés phosphorés par exemple.

15 D'autres détails et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre d'illustration et au vu des figures annexées dans lesquelles :

- les figures 1a et 1b représentent des graphiques comprenant un ensemble de courbes pour des valeurs du facteur de fonctionnalité F différentes représentant respectivement la variation du coefficient de distribution D et du nombre de branches R en fonction du Degré de polymérisation DPn, et
- la figure 2 représente la variation de l'indice de fluidité en milieu fondu en fonction de la viscosité relative d'un polyamide linéaire et d'un copolyamide conforme à l'invention et correspondant aux exemples B et 4

25 Exemples 1 à 3

La synthèse de copolyamide conforme à l'invention a été réalisée en ajoutant dans la masse réactionnelle d' $\epsilon$ -caprolactame d'un procédé classique de préparation de polyamide 6, des quantités déterminées d'un monomère polyfonctionnel conforme à la formule I, à savoir l'acide 5-amino isophthalique.

30 La réaction de polymérisation a été réalisée pendant 12 heures à 270°C sous atmosphère inerte (azote).

Pour initier la polymérisation par la coupure hydrolytique du caprolactame, une faible quantité d'eau est ajoutée au milieu réactionnel.

35 Pour chaque polymère obtenu, on mesure la viscosité relative  $\eta$ , la concentration en nombre de terminaisons amine et acide ainsi que le facteur de distribution des masses moléculaires D et l'indice de fluidité en milieu fondu (MFI).

Cet indice est déterminé selon la norme ASTM D1238 sous une charge de 2160 g et à une température de 275°C.

La viscosité relative  $\eta$  est déterminée avec une solution à 1 % poids de polymère dans de l'acide sulfurique à 96 %.

5 L'indice de distribution D est une fonction du degré de polymérisation DPn et du facteur de fonctionnalité F du polymère.

Les nombres de terminaisons amine et acide dans le copolyamide final sont déterminés par analyse potentiométrique et sont exprimés en meq/kg de polymère

Tableau I

10

| Ex. | AIT<br>% molaire | H <sub>2</sub> O<br>% poids | MFI<br>9/10 min | D    | A<br>meq/kg<br>NH <sub>2</sub> | B<br>meq/kg<br>COOH | $\eta$ |
|-----|------------------|-----------------------------|-----------------|------|--------------------------------|---------------------|--------|
| A   | --               | 0,042                       | 6,6             | 2    | 30,9                           | 31,9                | 3,89   |
| 1   | 0,25             | 0,10                        | 0,38            | 3    | 27                             | 53,9                | 4,55   |
| 2   | 0,50             | 0,1                         | 0,53            | 3,8  | 21                             | 59,3                | 4,45   |
| 3   | 1,00             | 0,07                        | 0,83            | 6,66 | 16,5                           | 94                  | 4,36   |

AIT : acide amino-5 isophthalique

Exemples 4 à 8

15 Des essais réalisés selon le mode opératoire des exemples 1 à 3 avec 0,5 % en mole d'acide 5-amino isophthalique ont été effectués avec des durées de polymérisation différentes. Les résultats sont indiqués dans le tableau II ci-dessous.

Tableau II

| Ex | Durée de polymérisation (h) | MFI g/10 min | A <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> ) (meq/Kg) | B <sub>2</sub> (COOH) (meq/Kg) | $\eta$ |
|----|-----------------------------|--------------|--|--------------------------------|--------|
| B  | 12                          | 14,1         | 43,3                                       | 36,1                           | 3,56   |
| 4  | 4                           | 14,6         | 35,1                                       | 78,2                           | 3,02   |
| 5  | 6                           | 12,5         | 32,7                                       | 71,7                           | 3,18   |
| 6  | 8                           | 10,7         | 30,3                                       | 74                             | 3,33   |
| 7  | 10                          | 2,9          | 29,7                                       | 62,4                           | 3,72   |
| 8  | 12                          | 1,3          | 26,2                                       | 60,9                           | 3,87   |

20

Ces résultats démontrent que pour obtenir un polyamide présentant un indice de fluidité en milieu fondu équivalent à celui d'un polyamide linéaire, la durée de polymérisation peut être divisée par 3. Par ailleurs, le polyamide de l'invention peut présenter un indice de fluidité en milieu fondu dix à vingt fois inférieur à celui d'un polyamide linéaire. La variation de cet indice de fluidité en milieu fondu en fonction de la viscosité est illustrée par la figure 2 annexée.

Les propriétés mécaniques du copolyamide obtenu à l'exemple 4 ont été déterminées sur des éprouvettes de largeur 12,57 mm, épaisseur 3,16 mm et longueur 50 ou 80 mm. le tableau III ci-dessous rassemble ces résultats en comparaison avec un polyamide linéaire PA 6.

Tableau III

| Propriétés   | Polyamide ramifié de l'exemple 4 | Polyamide linéaire PA6 |
|--|----------------------------------|------------------------|
| Viscosité relative                                       | 3,33                             | 3,4                    |
| Nombre de fonctions terminales NH <sub>2</sub> (meq/Kg)  | 30                               | 38                     |
| Nombre de fonctions terminales COOH (meq/Kg)             | 74                               | 37                     |
| Résistance aux chocs IZOD (Norme ASTM D256) (J/m)        | 70,6                             | 40-50                  |
| Module de flexion (Norme ASTM D638) (N/mm <sup>2</sup> ) | 2650                             | 2750                   |
| Résistance à la traction (N/mm <sup>2</sup> )            | 75,2                             | 70                     |
| Allongement %  | 180                              | 200                    |

## REVENDICATIONS

1 - Copolyamide thermoplastique caractérisé en ce qu'il résulte de la réaction entre au moins un monomère multifonctionnel répondant à la formule générale I suivante :

5 (AR<sub>1</sub>)-R-(R<sub>2</sub>B)<sub>n</sub> (I)

dans laquelle :

- n est un nombre entier supérieur ou égal à 2, de préférence compris entre 2 et 10 (bornes incluses)
- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> peuvent être identiques ou différents et représentent une liaison covalente, un radical hydrocarboné aliphatique, arylaliphatique, aromatique ou alkylaromatique
- R est un radical aliphatique linéaire ou ramifié, un radical cycloaliphatique substitué ou non, un radical aromatique substitué ou non pouvant comprendre plusieurs noyaux aromatiques et/ou des hétéroatomes, une chaîne polymérique pouvant contenir des hétéroatomes,
- A représente la fonction amine ou sel et amine, ou la fonction acide, ester, halogénure d'acide ou amide
- B représente la fonction amine ou sel d'amine quand A représente une fonction acide, ester, halogénure d'acide ou amide, et une fonction acide, ester, halogénure d'acide ou amide quand A représente une fonction amine ou sel d'amine,

et, au moins un des monomères bifonctionnels de formules II à IV suivantes avec éventuellement des monomères monofonctionnels de formule V ou VI suivantes, ou avec un prépolymère obtenu à partir d'au moins un monomère bifonctionnel de formules II à IV suivantes et, éventuellement au moins un monomère monofonctionnel de formules V ou VI suivantes.

- les monomères bifonctionnels répondant aux formules générales suivantes:

### A<sub>1</sub>-R<sub>3</sub>-A<sub>1</sub> (II)

B<sub>1</sub>-R<sub>4</sub>-B<sub>1</sub> (III) et/ou

### A<sub>1</sub>-R<sub>5</sub>-B<sub>1</sub> ou les lactames correspondants (IV)

- les monomères monofonctionnels répondant aux formules générales suivantes :

R<sub>6</sub>-B<sub>1</sub> (V), et/ou

### R7-A1 (VI)

dans lesquelles :

35 - A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub> représentent respectivement une fonction acide, ester ou chlorure d'acide, et une fonction amine, ou un sel d'amine.

- $R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$  représentent des radicaux hydrocarbonés alkyles linéaires ou ramifiés, aromatiques substitués ou non alkylaryles, arylalkyles ou cycloaliphatiques pouvant comprendre des insaturations

5 2 - Copolyamide selon la revendication 1, caractérisé en ce que le radical R est un radical aromatique.

10 3 - Copolyamide selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le rapport molaire entre les monomères multifonctionnels de formule I et la somme des monomères difonctionnels de formule II, III, IV et monofonctionnels de formules V et VI est compris entre 0,01 % et 5 %, de préférence entre 0,05 % et 1 %.

15 4 - Copolyamide selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le monomère de formule I est un composé dans lequel A représente la fonction amine, B la fonction acide, n est égal à 2 et R représente un radical aromatique,  $R_1$  et  $R_2$  représentent une liaison covalente.

20 5 - Copolyamide selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le monomère de formule I est l'acide 5-amino-isophthalique.

6 - Copolyamide selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le monomère de formule I est l'acide 6-amino-undécandioïque.

25 7 - Copolyamide selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente un indice de fluidité (MFI) en milieu fondu inférieur à 5 g/10 min (mesuré à 275°C sous une charge de 2160 g).

8. Copolyamide selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente un indice de distribution D des masses moléculaires supérieur à 2.

30 9 - Procédé de fabrication d'un copolyamide selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter dans la masse réactionnelle contenant des monomères bifonctionnels de formules II à IV et, éventuellement des monomères monofonctionnels de formules V ou VI, conduisant à un polyamide linéaire, une quantité déterminée d'un monomère plurifonctionnel de formule I, puis à réaliser la polycondensation dans les conditions de température et pression utilisées pour la polymérisation dudit polyamide linéaire.

10 - Procédé de fabrication d'un copolyamide selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il consiste à synthétiser un prépolymère d'un polyamide linéaire à partir de monomère(s) de formules II à IV et, éventuellement des monomères monofonctionnels de formule V ou VI, à ajouter à cedit prépolymère en milieu solide ou 5 fondu une quantité déterminée de monomère polyfonctionnel, puis à faire réagir ledit monomère polyfonctionnel et ledit prépolymère soit en phase solide soit en phase fondu.

11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'un catalyseur d'amidification ou de polycondensation est ajouté avec le monomère polyfonctionnel.

10

12 - Composition comprenant comme matrice au moins un copolyamide selon l'une des revendications 1 à 8 et d'autres composants choisis dans le groupe comprenant des charges de renfort, des charges de remplissage, des additifs antioxydants, de stabilisation, des pigments, des colorants, des ignifugeants, des additifs d'aide au moulage.

1/2

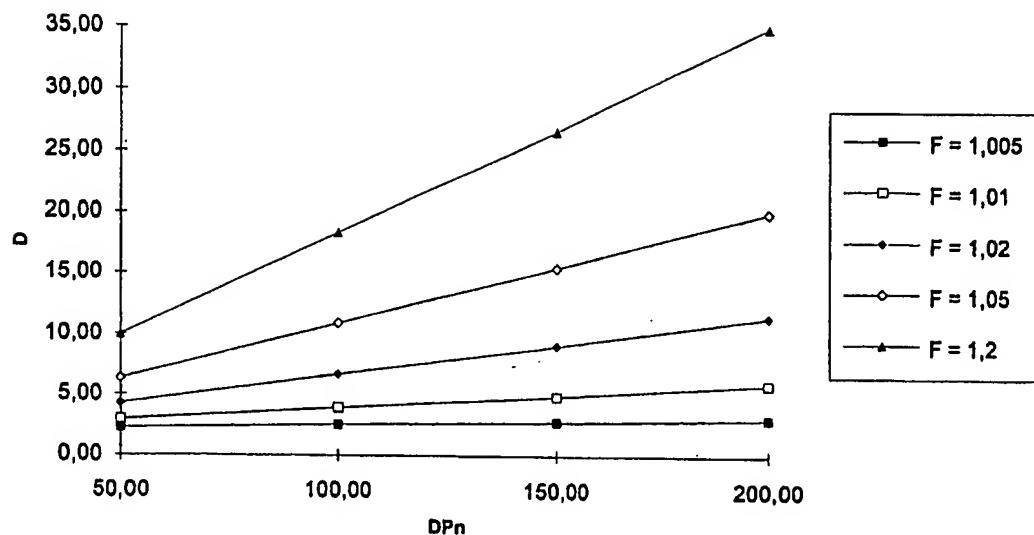


FIG 1a

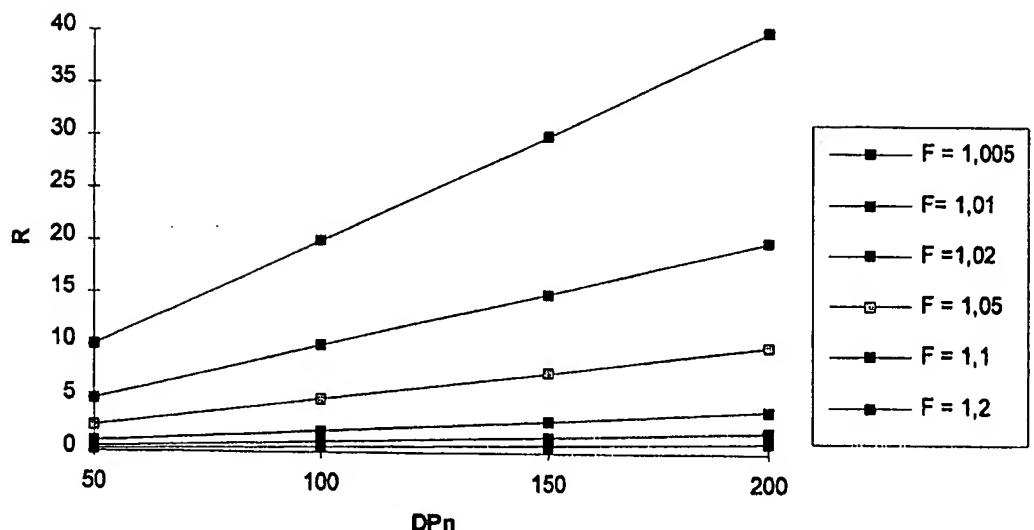


FIG 1b

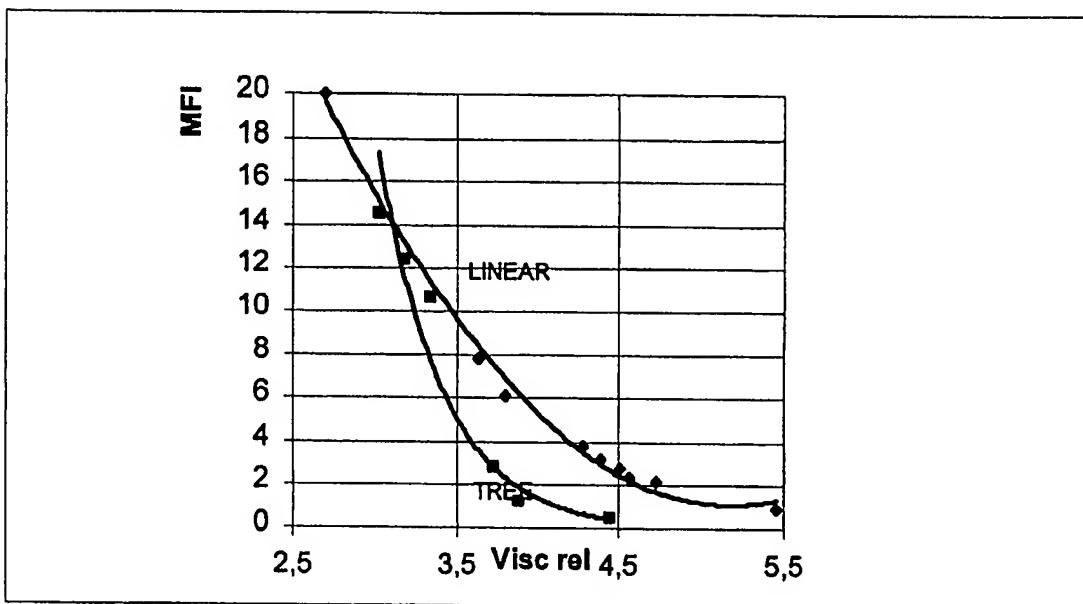


FIG 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter:  Application No

PCT/EP 98/03858

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 6 C08G69/00 C08G69/26 C08G69/32 C08G83/00

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| A        | WO 95 06081 A (ALLIED SIGNAL INC)<br>2 March 1995<br>-----                         |                       |
| A        | WO 93 09162 A (DU PONT) 13 May 1993<br>-----                                       |                       |
| A        | WO 92 08749 A (CORNELL RES FOUNDATION INC)<br>29 May 1992<br>-----                 |                       |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 September 1998

Date of mailing of the International search report

21/09/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Leroy, A

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

|                 |                         |
|-----------------|-------------------------|
| Interr          | national Application No |
| PCT/EP 98/03858 |                         |

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) |   | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|---|------------------|
| WO 9506081                             | A 02-03-1995     | US 5493000              | A | 20-02-1996       |
| WO 9309162                             | A 13-05-1993     | US 5264543              | A | 23-11-1993       |
|  |                  | CA 2120922              | A | 13-05-1993       |
|  |                  | EP 0610400              | A | 17-08-1994       |
|  |                  | JP 7500370              | T | 12-01-1995       |
|  |                  | US 5321162              | A | 14-06-1994       |
| WO 9208749                             | A 29-05-1992     | AT 152147               | T | 15-05-1997       |
|  |                  | CA 2096144              | A | 20-05-1992       |
|  |                  | DE 69125846             | D | 28-05-1997       |
|  |                  | DE 69125846             | T | 27-11-1997       |
|  |                  | EP 0558556              | A | 08-09-1993       |
|  |                  | JP 6502442              | T | 17-03-1994       |
|  |                  | US 5514764              | A | 07-05-1996       |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No  
PCT/EP 98/03858

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C08G69/00 C08G69/26 C08G69/32 C08G83/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| A           | WO 95 06081 A (ALLIED SIGNAL INC)<br>2 mars 1995<br>----                                       |                               |
| A           | WO 93 09162 A (DU PONT) 13 mai 1993<br>----  |                               |
| A           | WO 92 08749 A (CORNELL RES FOUNDATION INC)<br>29 mai 1992<br>-----                             |                               |

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

|   |  |
|---|--|
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée<br><br>11 septembre 1998  | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale<br><br>21/09/1998 |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale<br><br>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Fonctionnaire autorisé<br><br>Leroy, A   |

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

|                 |                   |
|-----------------|-------------------|
| Deme            | Internationale No |
| PCT/EP 98/03858 |                   |

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) |            |  | Date de<br>publication |
|---|------------------------|---|------------|--|------------------------|
| WO 9506081 A                                    | 02-03-1995             | US                                      | 5493000 A  |  | 20-02-1996             |
| WO 9309162 A                                    | 13-05-1993             | US                                      | 5264543 A  |  | 23-11-1993             |
|   |                        | CA                                      | 2120922 A  |  | 13-05-1993             |
|   |                        | EP                                      | 0610400 A  |  | 17-08-1994             |
|   |                        | JP                                      | 7500370 T  |  | 12-01-1995             |
|   |                        | US                                      | 5321162 A  |  | 14-06-1994             |
| WO 9208749 A                                    | 29-05-1992             | AT                                      | 152147 T   |  | 15-05-1997             |
|   |                        | CA                                      | 2096144 A  |  | 20-05-1992             |
|   |                        | DE                                      | 69125846 D |  | 28-05-1997             |
|   |                        | DE                                      | 69125846 T |  | 27-11-1997             |
|   |                        | EP                                      | 0558556 A  |  | 08-09-1993             |
|   |                        | JP                                      | 6502442 T  |  | 17-03-1994             |
|   |                        | US                                      | 5514764 A  |  | 07-05-1996             |